



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **60099340 A**(43) Date of publication of application: **03.06.85***POINM-0730S*

(51) Int. Cl.

B01J 23/56
B01D 53/36
B01J 37/02

(21) Application number: **58206031**(22) Date of filing: **04.11.83**(71) Applicant: **NISSAN MOTOR CO LTD**

(72) Inventor: **ETO YOSHIYUKI**
SAWAMURA KEIICHI
MINE JUNICHI

(54) **CATALYST FOR TREATING EXHAUST GAS**

(57) Abstract:

PURPOSE: To improve the catalytic activity of a titled catalyst by coating a mixed slurry of a granular catalyst deposited a novel metal dispersively, a metallic oxide powder and an aq. soln. of nitric acid on an inorganic granular carrier composed essentially of activated alumina.

CONSTITUTION: After an inorganic granular carrier composed essentially of activated alumina is impregnated by an impregnating method into the acidic aq. soln. of nitric acid of a novel metal such as platinum and rhodium by using the aq. soln. of nitric acid by such

amount that the pH of said soln. is regulated to 21.0, the novel metal is fixed into said granular carrier in the form of a sulfide by using the aq. soln. of sodium thiosulfate and the carrier is dried and calcined at the temperature of 550°C. A rare earth metallic nitrate and rare earth metallic oxide are added to said granular catalyst and the mixture is crushed and kneaded together with the aq. soln. of nitric acid by using a pot mill or the like to obtain the slurry. Said slurry is coated on cordierite-one body type carrier composed essentially of silica, alumina and magnesia, and the carrier is dried and calcined.

COPYRIGHT: (C)1985,JPO&Japio

⑫ 公開特許公報(A)

昭60-99340

⑬ Int. Cl.⁴B 01 J 23/56
B 01 D 53/36
B 01 J 37/02

識別記号

104

庁内整理番号

7624-4G
A-8314-4D
7624-4G

⑭ 公開 昭和60年(1985)6月3日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全16頁)

⑮ 発明の名称 排ガス処理用触媒

⑯ 特 願 昭58-206031

⑰ 出 願 昭58(1983)11月4日

⑱ 発 明 者 江 渡 義 行 横須賀市夏島町1番地 日産自動車株式会社追浜工場内
 ⑱ 発 明 者 沢 村 敬 一 横須賀市夏島町1番地 日産自動車株式会社追浜工場内
 ⑱ 発 明 者 峰 純 一 横須賀市夏島町1番地 日産自動車株式会社追浜工場内
 ⑲ 出 願 人 日産自動車株式会社 横浜市内神奈川区宝町2番地
 ⑳ 代 理 人 弁理士 杉村 暁秀 外1名

明 細 書

1. 発明の名称 排ガス処理用触媒

2. 特許請求の範囲

1. 活性アルミナを主成分とする無機粒状担体に、白金、ロジウムおよびパラジウムから成る群から選ばれた1種以上の貴金属を分散担持させた粒状触媒と、希土類金属の硝酸塩、希土類金属酸化物粉末および硝酸水溶液とを同時に混合粉碎して得られたスラリーを一体型担体にコーティングし、乾燥、焼成して成ることを特徴とする内燃機関の排ガス中の炭化水素、一酸化炭素および窒素酸化物を除去する排ガス処理用触媒。

3. 発明の詳細を説明

(発明の関連する技術分野)

この発明は自動車等の内燃機関からの排ガス中の炭化水素(OH)、一酸化炭素(CO)および窒素酸化物(NO_x)を同時に除去するための排ガス処理用触媒に関するものである。

(従来技術)

従来この種排ガス処理用触媒としては、米国特許第8,565,880号明細書に開示されているように、コーディエライト質一体型担体に、活性アルミナをコーティングして得られた担体に、含浸法を用いて白金、ロジウム等を担持させて得られる触媒、あるいはあらかじめセリウムを含有させた活性アルミナをコーティングして得られた担体に、含浸法を用い、白金、ロジウムを担持させた触媒等が提案されている。

しかしながら、このような従来の排ガス処理用触媒にあつては、一体型担体上に被覆された活性アルミナ表面上に白金、ロジウム等を分散担持させたものであるため、アルミナ自身の熱劣化により、白金、ロジウム等のシンタリングが助長され、この結果、触媒活性点の減少を引き起し、耐久性を持つことができず、また白金、ロジウム等の担持法に含浸法を用いているために、アルミナ層の変化に対応し、白金、ロジウム等の分布が均一化しないことから、十分な触媒活性を引き出すこと

ができないという問題点があつた。

(発明の開示)

この発明は、このような従来の問題点に着目してなされたもので、活性アルミナを主成分とする無機粒状担体に、白金、ロジウムおよびパラジウムから成る群から選ばれた1種以上の貴金属を分散担持させた粒状触媒と、希土類金属の硝酸塩、希土類金属酸化物粉末および硝酸水溶液とを同時に混合粉砕して得られた懸濁液であるスラリーを用い、これをアルミナ、シリカ、マグネシアを主成分とするコーディエライト質一体型担体にコーティングし、乾燥、焼成して成る触媒により、上記問題点を解決することを目的としている。

この発明の触媒は、前記貴金属を分散担持させた粒状触媒と、希土類金属の硝酸塩、希土類金属酸化物粉末および硝酸水溶液とを同時に混合粉砕して得られたスラリーを一体型担体にコーティングし、乾燥、焼成してなることを特徴とするもので、先ず上記粒状触媒は活性アルミナを主成分とする無機粒状担体に白金、ロジウムおよびパラジ

ウムから成る群から選ばれた1種または2種の貴金属を、従来の粒状触媒の任意の製造方法により、粒状担体に担持させることにより得られるが、特に好ましくは上記貴金属の硝酸塩酸性水溶液に水素イオン濃度(PH)が1.0以下となる量の硝酸水溶液を加えた溶液を用い、含浸法により貴金属の硝酸塩を含浸させた後、チオ硫酸ナトリウム水溶液を用い、粒状担体中に上記貴金属を硫化物の形態で固定し、乾燥後水蒸気雰囲気中で好ましくは550℃で2時間焼成することによりつくるのがよい。この粒状触媒の調製方法において、活性アルミナを主成分とする粒状担体に上記含浸法で貴金属の硝酸塩を含浸させることで、即ち貴金属を硝酸塩で、かつフリー硝酸の存在下PHを1.0以下とすることで、粒状担体上の触媒有効活性点を付与する活性アルミナ上に特に高度に分散させることができ、次いで貴金属のアルミナ上での移動を防ぐため、チオ硫酸ナトリウム水溶液を用い硫化物化させる。この後前記のように乾燥後、水蒸気雰囲気中で550℃で焼成し、硫化物中の硫黄を除

去することにより得られた粒状触媒中には貴金属粒子が高分散状態で固定担持されている。

このようにして得られた粒状触媒と、希土類金属硝酸塩、希土類金属酸化物を、希土類金属として全固形分に対して5～50重量%であり、かつ硝酸塩で加える希土類金属酸化物が対アルミナ比1～10重量%となる量を加え、硝酸水溶液と共にボットミル等を用い、粉砕混練してスラリーを得る。

上記希土類金属酸化物は貴金属高分散粒状触媒と活性アルミナの耐熱性向上を計る目的で添加するもので、活性アルミナ中に添加された希土類金属硝酸塩は焼成により耐熱性に優れた希土類金属酸化物に分解されるが、この際、アルミナとの固溶体を作り、アルミナの耐熱性を向上させる。この希土類金属硝酸塩の添加量は、焼成により得られる希土類金属酸化物が金属として対アルミナ比1～5重量%とするが、この理由は希土類金属が1重量%未満ではその効果が少く、また5重量%を超えると耐熱性は向上するが相対的にアルミナ

の比表面積を低下させるためである。

次に上記希土類酸化物は、この発明の触媒が使用される雰囲気の変化、即ち酸素過剰時には、酸素を吸着し、酸素不足時には酸素を脱離するいわゆる酸素(O_2)ストレージ効果と、同時に助触媒効果を得るために添加するもので、その添加量は、希土類金属酸化物で加える希土類金属が金属としてスラリー中の全固形分に対して5～50重量%であり、5重量%未満では十分な効果が期待できず、一方50重量%を超えるとコーティング層中のアルミナ量の相対的低下による比表面積の低下をまねくため好ましくない。

次に前述のようにして得られたスラリーを、シリカ、アルミナ、マグネシアを主成分とするコーディエライト質一体型担体にコーティングし、乾燥後、空気雰囲気中で焼成し、触媒とする。この際の焼成温度は600℃～750℃とし、当該温度域を1～8時間保持し、かつ450℃以下の温度から昇温徐冷パターンで焼成することが望ましい。尚この発明の触媒の貴金属の担持量は白金、

ロジウムおよびパラジウムの内の1種以上の貴金属の合計が0.05～0.22重量%で、ロジウムを含む場合には他の貴金属とロジウムの比を1:1～20:1の範囲とするのが好ましい。貴金属量は0.05重量%未満では浄化率が低下し、0.22重量%を超えても浄化率の向上がほとんど期待されないからである。金属の比については、ロジウムが他の貴金属より多くなると炭化水素の浄化率が低下し、 $\frac{1}{20}$ 未満になると NO_x の浄化率が低下するからである。

この発明の触媒は、上述のように構成されたことを特徴とするものであり、これにより低温活性ならびに耐久性が著しく改善されたことにより、貴金属の担持量が少くて、高効率で、内燃機関とりわけ自動車からの排ガス中の有害成分であるHC、COおよび NO_x を同時に除去することを可能としたものである。このことは、従来の上記有害三成分の同時除去用触媒が高度の処理性能とりわけ優れた耐久性性能を要求されており、一方では排ガス処理用に使われる白金、ロジウム等の貴金属

は高価であり、おのずから使用費に制限があり、低貴金属量、高性能触媒の開発が待たれている現況下で画期的ことである。

(発明の実施例)

この発明を次の実施例、比較例および試験例により詳細に説明する。

実施例 1

フランス国ローヌプーラン社製活性アルミナ粒状担体(SCS-70)8000gを、白金として17.96gを含む白金の硝酸酸性溶液と、ロジウムとして1.796gを含む硝酸ロジウム溶液を混合し、イオン交換水を加えて1800mlとした後、10重量%硝酸溶液を水素イオン濃度(PH)1.0以下となるまで添加し得た溶液を加熱器を用い、加熱して液温を45℃に保ちながら浸漬し、10分後、チオ硫酸アンモニウムを白金、ロジウムとイオウのモル比が1:2となるように添加し、15分間反応させた後、担体を引き上げ、オープン中150℃で担体の乾燥が均一となるように担体を流動させながら、含水率10重量%以下になるま

で乾燥を行なった。次いで水蒸気気流中550℃で90分間焼成して白金、ロジウム担持粒状触媒を得た。この触媒は金属換算で白金0.5987重量%、ロジウム0.0599重量%を含有していた。

上記で得られた粒状触媒1419gと86.1gの硝酸セリウム、108gの酸化セリウム粉末および硝酸84.1gを含むイオン交換水2478gを磁製ボットミルに充填し粉碎混合を行ない、スラリー液を得た。このスラリー液を用い、アルミナ、シリカ、マグネシアを主成分とするコーデイエライト質一体型担体(1.7g、400セル)にコーティングを行ない、乾燥、焼成して触媒1を得た。この触媒1は187.7g/lのアルミナ、14.4g/lのセリア(CeO_2)および金属換算で1.12g/lの白金、0.112g/lのロジウムを含有していた。

実施例 2

実施例1において、活性アルミナ粒状担体8000gを、白金として7.26gを含む白金の硝酸酸性溶液と、ロジウムとして1.21gを含む

硝酸ロジウム溶液を混合し、イオン交換水を加えて1800mlとした以外は同様にして触媒2を得た。この触媒2は187.7g/lのアルミナ、14.4g/lのセリアおよび金属換算で0.454g/lの白金、0.0760g/lのロジウムを含有していた。

実施例 3

実施例1において、活性アルミナ粒状担体8000gに、白金として19.22gを含む白金の硝酸酸性溶液と、ロジウムとして1.922gを含む硝酸ロジウム溶液を混合し、イオン交換水を加えて1800mlとした後、含浸した以外は同様にして調製した粒状触媒18.16gと86.1gの硝酸セリウム、206gの酸化セリウム粉末および硝酸84.1gを含むイオン交換水2478gを磁製ボットミルに充填した以外は同様にして触媒3を得た。

この触媒3は、175.4g/lのアルミナ、26.5g/lのセリアおよび金属換算で1.12g/lの白金、0.112g/lのロジウムを含有していた。

実施例 4

実施例1において、活性アルミナ粒状担体 8000gに、白金として20.66gを含む白金の硝酸酸性溶液と、ロジウム2.066gを含む硝酸ロジウム溶液を混合し、イオン交換水を加えて1800mlとした後、含浸した以外は同様にして調製した粒状触媒1218gと86.1gの硝酸セリウム、801gの酸化セリウム粉末および硝酸84.1gを含むイオン交換水2478gを磁製ポットミルに充填した以外は同様にして触媒4を得た。

この触媒4は168.2g/lのアルミナ、88.7g/lのセリウムおよび金属換算で1.12g/lの白金、0.112g/lのロジウムを含有していた。

実施例 5

実施例1において、活性アルミナ粒状担体 8000gに、白金として22.84gを含む白金の硝酸酸性溶液と、ロジウム2.284gを含む硝酸ロジウム溶液を混合し、イオン交換水を加え、1800mlとした後、含浸した以外は同様にして

0.112g/lのロジウムを含有していた。

実施例 7

実施例1において、活性アルミナ粒状担体 8000gに、白金として48.64gを含む白金の硝酸酸性溶液と、ロジウム4.864gを含む硝酸ロジウム溶液を混合し、イオン交換水を加え1800mlとした後、含浸した以外は同様にして調製した粒状触媒491gと86.1gの硝酸セリウム、1082gの酸化セリウム粉末および硝酸84.1gを含むイオン交換水2478gを磁製ポットミルに充填した以外は同様にして触媒7を得た。

この触媒7は、77.2g/lのアルミナ、128.6g/lのセリウムおよび金属換算で1.12g/lの白金、0.112g/lのロジウムを含有していた。

実施例 8

実施例1において、粒状触媒1419gと、108.8gの硝酸セリウム、108gの酸化セリウム粉末を用いた以外は同様にして触媒8を得た。

この触媒8は、187.7g/lのアルミナ、18.6g/lのセリウムおよび金属換算で1.12g/lの白金

調製した粒状触媒1110gと、86.1gの硝酸セリウム、418gの酸化セリウム粉末および硝酸84.1gを含むイオン交換水2478gを磁製ポットミルに充填した以外は同様にして触媒5を得た。

この触媒5は、150.9g/lのアルミナ、50.8g/lのセリウムおよび金属換算で、1.12g/lの白金、0.112g/lのロジウムを含有していた。

実施例 6

実施例1において、活性アルミナ粒状担体 8000gに、白金として26.7gを含む白金の硝酸酸性溶液と、ロジウム2.67gを含む硝酸ロジウム溶液を混合し、イオン交換水を加え、1800mlとした後、含浸した以外は同様にして調製した粒状触媒908gと、86.1gの硝酸セリウム、619gの酸化セリウム粉末および硝酸84.1gを含むイオン交換水2478gを磁製ポットミルに充填した以外は同様にして触媒6を得た。

この触媒6は、126.2g/lのアルミナ、75.0g/lのセリウムおよび金属換算で1.12g/lの白金、

0.112g/lのロジウムを含有していた。

実施例 9

実施例1において、108.8gの硝酸セリウムを混合した以外は同様にして触媒9を得た。

この触媒9は175.4g/lのアルミナ、80.8g/lのセリウムおよび金属換算で1.12g/lの白金、0.112g/lのロジウムを含有していた。

実施例 10

実施例4において、108.8gの硝酸セリウムを混合した以外は同様にして触媒10を得た。

この触媒10は、168.2g/lのアルミナ、42.2g/lのセリウム、金属換算で1.12g/lの白金、0.112g/lのロジウムを含有していた。

実施例 11

実施例5において、108.8gの硝酸セリウムを混合した以外は同様にして触媒11を得た。

この触媒11は、150.9g/lのアルミナ、54.1g/lのセリウムおよび金属換算で1.12g/lの白金、0.112g/lのロジウムを含有していた。

実施例 12

実施例1において、活性アルミナ粒状担体 8000gに、白金 24.8gを含む白金の硝酸酸性溶液と、ロジウム 2.48gを含む硝酸ロジウム溶液を混合し、イオン交換水を加えて180.0mlとした後、含浸した以外は同様にして調製した粒状触媒1007gと108.8gの硝酸セリウム、51.6gの酸化セリウム粉末および84.1gの硝酸を含むイオン交換水2478gを磁製ポットミルに充填した以外は同様にして触媒12を得た。

この触媒12は、188.5g/lのアルミナ、65.8g/lのセリアおよび金属換算で1.12g/lの白金、0.112g/lのロジウムを含有していた。

実施例 13

実施例6において、108.8gの硝酸セリウムを混合した以外は同様にして触媒13を得た。

この触媒13は120.2g/lのアルミナ、77.6g/lのセリアおよび金属換算で1.12g/lの白金、0.112g/lのロジウムを含有していた。

実施例 16

実施例1において、活性アルミナ粒状担体 8000gに、白金として64.09gを含む白金の硝酸酸性溶液と、ロジウム 6.409gを含む硝酸ロジウム溶液を混合し、イオン交換水を加えて180.0mlとした後、含浸した以外は同様にして調製した粒状触媒284gと、108.8gの硝酸セリウム、128.8gの酸化セリウム粉末および84.1gの硝酸を含むイオン交換水2478gを磁製ポットミルに充填した以外は同様にして触媒16を得た。

この触媒16は、52.6g/lのアルミナ、148.6g/lのセリアおよび金属換算で1.12g/lの白金、0.112g/lのロジウムを含有していた。

実施例 17

実施例1において、180.5gの硝酸セリウムを混合した以外は同様にして触媒17を得た。

この触媒17は、187.7g/lのアルミナ、22.6g/lのセリアおよび金属換算で1.12g/lの白金、0.112g/lのロジウムを含有していた。

実施例 14

実施例1において、活性アルミナ粒状担体 8000gに、白金 88.12gを含む白金の硝酸酸性溶液と、ロジウム 8.812gを含む硝酸ロジウム溶液を混合し、イオン交換水を加えて180.0mlとした後、含浸した以外は同様にして調製した粒状触媒697gと、108.8gの硝酸セリウム、82.6gの酸化セリウム粉末および84.1gの硝酸を含むイオン交換水2478gを磁製ポットミルに充填した以外は同様にして触媒14を得た。

この触媒14は、101.8g/lのアルミナ、101.4g/lのセリアおよび金属換算で1.12g/lの白金、0.112g/lのロジウムを含有していた。

実施例 15

実施例7において、108.8gの硝酸セリウムを混合した以外は同様にして触媒15を得た。

この触媒15は、77.2g/lのアルミナ、125.0g/lのセリアおよび金属換算で1.12g/lの白金、0.112g/lのロジウムを含有していた。

実施例 18

実施例8において、180.5gの硝酸セリウムを混合した以外は同様にして触媒18を得た。

この触媒18は175.4g/lのアルミナ、84.2g/lのセリアおよび金属換算で1.12g/lの白金、0.112g/lのロジウムを含有していた。

実施例 19

実施例4において、180.5gの硝酸セリウムを混合した以外は同様にして触媒19を得た。

この触媒19は、168.2g/lのアルミナ、45.8g/lのセリアおよび金属換算で1.12g/lの白金、0.112g/lのロジウムを含有していた。

実施例 20

実施例5において、180.5gの硝酸セリウムを混合した以外は、同様にして触媒20を得た。

この触媒20は、150.9g/lのアルミナ、57.8g/lのセリアおよび金属換算で1.12g/lの白金、0.112g/lのロジウムを含有していた。

実施例 21

実施例12において、180.5gの硝酸セリウム

を混合した以外は同様にして触媒 2 1 を得た。

この触媒 2 1 は、188.5 g/l のアルミナ、68.8 g/l のセリアおよび金属換算で 1.12 g/l の白金、0.112 g/l のロジウムを含有していた。

実施例 2 2

実施例 6 において、180.5 g の硝酸セリウムを混合した以外は同様にして、触媒 2 2 を得た。

この触媒 2 2 は、126.2 g/l のアルミナ、80.8 g/l のセリアおよび金属換算で 1.12 g/l の白金、0.112 g/l のロジウムを含有していた。

実施例 2 3

実施例 1 4 において、180.5 g の硝酸セリウムを混合した以外は同様にして触媒 2 3 を得た。

この触媒 2 3 は、101.8 g/l のアルミナ、108.4 g/l のセリアおよび金属換算で 1.12 g/l の白金、0.112 g/l のロジウムを含有していた。

実施例 2 4

実施例 7 において、180.5 g の硝酸セリウムを混合した以外は、同様にして触媒 2 4 を得た。

この触媒 2 4 は、77.2 g/l のアルミナ、

白金の硝酸酸性溶液と、ロジウムとして 1.50 g を含む硝酸ロジウム溶液を混合した以外は同様にして、触媒 2 7 を得た。

この触媒 2 7 は 150.9 g/l のアルミナ、50.8 g/l のセリアおよび金属換算で 0.454 g/l の白金、0.076 g/l のロジウムを含有していた。

実施例 2 8

実施例 8 において、白金として 10.79 g を含む白金の硝酸酸性溶液と、ロジウムとして 1.80 g を含む硝酸ロジウム溶液を混合した以外は同様にして触媒 2 8 を得た。

この触媒 2 8 は、126.6 g/l のアルミナ、75.0 g/l のセリアおよび金属換算で 0.454 g/l の白金、0.076 g/l のロジウムを含有していた。

実施例 2 9

実施例 7 において、白金として 17.64 g を含む白金の硝酸酸性溶液と、ロジウムとして 2.94 g を含む硝酸ロジウム溶液を混合した以外は同様にして触媒 2 9 を得た。

この触媒 2 9 は、77.2 g/l のアルミナ、

126.5 g/l のセリアおよび金属換算で 1.12 g/l の白金、0.112 g/l のロジウムを含有していた。

実施例 2 5

実施例 8 において、白金として、7.77 g を含む白金の硝酸酸性溶液と、ロジウムとして 1.29 g を含む硝酸ロジウム溶液を混合した以外は同様にして触媒 2 5 を得た。

この触媒 2 5 は、175.4 g/l のアルミナ、26.5 g/l のセリアおよび金属換算で 0.454 g/l の白金、0.076 g/l のロジウムを含有していた。

実施例 2 6

実施例 4 において、白金として 8.85 g を含む白金の硝酸酸性溶液とロジウムとして 1.89 g を含む硝酸ロジウム溶液を混合した以外は同様にして、触媒 2 6 を得た。

この触媒 2 6 は 168.2 g/l のアルミナ、88.7 g/l のセリアおよび金属換算で、0.454 g/l の白金、0.076 g/l のロジウムを含有していた。

実施例 2 7

実施例 5 において、白金として 9.08 g を含む

128.6 g/l のセリアおよび金属換算で 0.454 g/l の白金、0.076 g/l のロジウムを含有していた。

実施例 3 0

実施例 8 において、白金として 7.26 g を含む白金の硝酸酸性溶液と、ロジウムとして 1.21 g を含む硝酸ロジウム溶液を混合した以外は同様にして触媒 3 0 を得た。

この触媒 3 0 は、187.7 g/l のアルミナ、18.5 g/l のセリアおよび金属換算で 0.454 g/l の白金、0.076 g/l のロジウムを含有していた。

実施例 3 1

実施例 9 において、白金として 7.77 g を含む白金の硝酸酸性溶液と、ロジウムとして 1.29 g を含む硝酸ロジウム溶液を混合した以外は同様にして、触媒 3 1 を得た。

この触媒 3 1 は 175.4 g/l のアルミナ、80.8 g/l のセリアおよび金属換算で 0.454 g/l の白金、0.076 g/l のロジウムを含有していた。

実施例 3 2

実施例 1 0 において、白金として 8.85 g を含

む白金の硝酸酸性溶液と、ロジウムとして1.89 gを含む硝酸ロジウム溶液を混合した以外は同様にして触媒82を得た。

この触媒82は、163.2 g/lのアルミナ、42.2 g/lのセリアおよび金属換算で0.454 g/lの白金、0.076 g/lのロジウムを含有していた。

実施例 83

実施例11において、白金として9.08 gを含む白金の硝酸酸性溶液と、ロジウムとして1.50 gを含む硝酸ロジウム溶液を混合した以外は同様にして、触媒83を得た。

この触媒83は150.9 g/lのアルミナ、54.1 g/lのセリアおよび金属換算で0.454 g/lの白金、0.076 g/lのロジウムを含有していた。

実施例 84

実施例12において、白金として9.82 gを含む白金の硝酸酸性溶液と、ロジウムとして1.687 gを含む硝酸ロジウム溶液を混合した以外は同様にして触媒84を得た。

この触媒84は138.5 g/lのアルミナ、85.8

む白金の硝酸酸性溶液と、ロジウムとして2.04 gを含む硝酸ロジウム溶液を混合した以外は同様にして、触媒87を得た。

この触媒87は、77.2 g/lのアルミナ、125.0 g/lのセリアおよび金属換算で0.454 g/lの白金、0.076 g/lのロジウムを含有していた。

実施例 88

実施例16において、白金として25.90 gを含む白金の硝酸酸性溶液と、ロジウムとして4.815 gを含む硝酸ロジウム溶液を混合した以外は同様にして触媒88を得た。

この触媒88は、52.6 g/lのアルミナ、148.6 g/lのセリアおよび金属換算で0.454 g/lの白金、0.076 g/lのロジウムを含有していた。

実施例 89

実施例17において、白金として7.20 gを含む白金の硝酸酸性溶液と、ロジウムとして1.21 gを含む硝酸ロジウム溶液を混合した以外は同様にして触媒89を得た。

この触媒89は、187.7 g/lのアルミナ、

g/lのセリアおよび金属換算で0.454 g/lの白金、0.076 g/lのロジウムを含有していた。

実施例 85

実施例13において、白金として10.79 gを含む白金の硝酸酸性溶液と、ロジウムとして1.80 gを含む硝酸ロジウム溶液を混合した以外は同様にして触媒85を得た。

この触媒85は126.2 g/lのアルミナ、77.6 g/lのセリアおよび金属換算で0.454 g/lの白金、0.076 g/lのロジウムを含有していた。

実施例 86

実施例14において、白金として18.89 gを含む白金の硝酸酸性溶液とロジウムとして2.28 gを含む硝酸ロジウム溶液を混合した以外は同様にして、触媒86を得た。

この触媒86は、101.8 g/lのアルミナ、101.4 g/lのセリアおよび金属換算で0.454 g/lの白金、0.076 g/lのロジウムを含有していた。

実施例 87

実施例15において、白金として17.64 gを含

22.6 g/lのセリアおよび金属換算で0.454 g/lの白金、0.076 g/lのロジウムを含有していた。

実施例 40

実施例18において、白金として7.77 gを含む白金の硝酸酸性溶液と、ロジウムとして1.20 gを含む硝酸ロジウム溶液を混合した以外は同様にして触媒40を得た。

この触媒40は175.4 g/lのアルミナ、84.2 g/lのセリアおよび金属換算で0.454 g/lの白金、0.076 g/lのロジウムを含有していた。

実施例 41

実施例19において、白金として8.35 gを含む白金の硝酸酸性溶液と、ロジウムとして1.39 gを含む硝酸ロジウム溶液を混合した以外は同様にして触媒41を得た。

この触媒41は108.2 g/lのアルミナ、45.8 g/lのセリアおよび金属換算で0.454 g/lの白金、0.076 g/lのロジウムを含有していた。

実施例 42

実施例20において、白金として9.08 gを含

む白金の硝酸酸性溶液と、ロジウムとして1.50 gを含む硝酸ロジウム溶液を混合した以外は同様にして触媒42を得た。

この触媒42は150.0 g/lのアルミナ、57.8 g/lのセリアおよび金属換算で0.454 g/lの白金、0.076 g/lのロジウムを含有していた。

実施例 43

実施例21において、白金として9.82 gを含む白金の硝酸酸性溶液と、ロジウムとして1.687 gを含む硝酸ロジウム溶液を混合した以外は同様にして触媒43を得た。

この触媒43は、188.5 g/lのアルミナ、68.8 g/lのセリアおよび金属換算で0.454 g/lの白金、0.076 g/lのロジウムを含有していた。

実施例 44

実施例22において、白金として10.79 gを含む白金の硝酸酸性溶液と、ロジウムとして1.80 gを含む硝酸ロジウム溶液を混合した以外は同様にして触媒44を得た。

この触媒44は126.2 g/lのアルミナ、80.8

g/lのセリアおよび金属換算で0.454 g/lの白金、0.076 g/lのロジウムを含有していた。

実施例 45

実施例23において、白金として18.89 gを含む白金の硝酸酸性溶液と、ロジウムとして2.280 gを含む硝酸ロジウム溶液を混合した以外は同様にして触媒45を得た。

この触媒45は101.8 g/lのアルミナ、108.4 g/lのセリアおよび金属換算で0.454 g/lの白金、0.076 g/lのロジウムを含有していた。

実施例 46

実施例24において、白金として17.64 gを含む白金の硝酸酸性溶液と、ロジウムとして2.94 gを含む硝酸ロジウム溶液を混合する以外は同様にして触媒46を得た。

この触媒46は77.2 g/lのアルミナ、126.5 g/lのセリアおよび金属換算で0.454 g/lの白金、0.076 g/lのロジウムを含有していた。

実施例 47

実施例1において、活性アルミナ粒状担体

8000 gに、白金として19.81 gを含む白金の硝酸酸性溶液と、ロジウムとして1.98 gを含む硝酸ロジウム溶液を混合し、イオン交換水を加えて1800 mlとした後、含浸した以外は同様にして調製した粒状触媒1825 gと、86.1 gの硝酸セリウム、197.0 gの酸化ランタン粉末および硝酸84.1 gを含むイオン交換水2478 gを遊製ポットミルに充填した以外は同様にして、触媒47を得た。

この触媒47は、174.5 g/lのアルミナ、1.9 g/lのセリア、28.5 g/lのランタナ(La_2O_3)および金属換算で1.12 g/lの白金、0.112 g/lのロジウムを含有していた。

実施例 48

実施例47において、白金として22.26 gを含む白金の硝酸酸性溶液と、ロジウムとして2.28 gを含む硝酸ロジウム溶液を混合した以外は同様にして得た粒状触媒1128 gと86.1 gの硝酸セリウム、394.0 gの酸化ランタン粉末および硝酸84.1 gを含むイオン交換水2478 gを遊製

ポットミルに充填した以外は同様にして触媒48を得た。

この触媒48は、151.4 g/lのアルミナ、1.6 g/lのセリア、46.9 g/lのランタナ、金属換算で1.12 g/lの白金、0.112 g/lのロジウムを含有していた。

実施例 49

実施例47において、白金として19.75 gを含む白金の硝酸酸性溶液と、ロジウムとして1.98 gを含む硝酸ロジウム溶液を混合した以外は同様にして得た粒状触媒1825 gと108.8 gの硝酸セリウム、197.0 gの酸化ランタン粉末を用いた以外は同様にして触媒49を得た。

この触媒49は、170.7 g/lのアルミナ、5.8 g/lのセリア、28.5 g/lのランタナおよび金属換算で1.12 g/lの白金、0.112 g/lのロジウムを含有していた。

実施例 50

実施例47において、白金として24.82 gを含む白金の硝酸酸性溶液と、ロジウムとして2.40

gを含む硝酸ロジウム溶液を混合した以外は同様にして得た粒状触媒1080gと108.8gの硝酸セリウム、492.6gの酸化ランタン粉末を用いた以外は同様にして触媒50を得た。

この触媒50は136.9g/lのアルミナ、4.5g/lのセリア、58.6g/lのランタナおよび金属換算で1.12g/lの白金、0.112g/lのロジウムを含有していた。

実施例 51

実施例47において、白金として20.2gを含む白金の硝酸酸性溶液と、ロジウムとして2.02gを含む硝酸ロジウム溶液を混合した以外は同様にして得た粒状触媒1825gと、180.5gの硝酸セリウム、197.0gの酸化ランタンを用いた以外は同様にして触媒51を得た。

この触媒51は160.8g/lのアルミナ、14.2g/lのセリア、28.5g/lのランタナおよび金属換算で1.12g/lの白金、0.112g/lのロジウムを含有していた。

g/lのセリア、11.7g/lのランタナおよび金属換算で1.12g/lの白金、0.112g/lのロジウムを含有していた。

実施例 54

実施例47において、白金として22.42gを含む白金の硝酸酸性溶液と、ロジウムとして2.42gを含む硝酸ロジウム溶液を混合した以外は同様にして得た粒状触媒1119gと86.1gの硝酸セリウム206.4gの酸化セリウム粉末、197.0gの酸化ランタン粉末を用いた以外は同様にして触媒54を得た。

この触媒54は150.4g/lのアルミナ、26.2g/lのセリア、28.5g/lのランタナおよび金属換算1.12g/lの白金、0.112g/lのロジウムを含有していた。

実施例 55

実施例47において、白金として19.80gを含む白金の硝酸酸性溶液と、ロジウムとして1.98gを含む硝酸ロジウム溶液を混合した以外は同様にして得た粒状触媒1821gと108.8gの硝酸

実施例 52

実施例47において、白金として22.42gを含む白金の硝酸酸性溶液と、ロジウムとして2.42gを含む硝酸ロジウム溶液を混合した以外は同様にして得た粒状触媒1080gと、180.5gの硝酸セリウム、492.6gの酸化ランタン粉末を用いた以外は同様にして触媒52を得た。

この触媒52は138.9g/lのアルミナ、7.5g/lのセリア、58.6g/lのランタナおよび金属換算で1.12g/lの白金、0.112g/lのロジウムを含有していた。

実施例 53

実施例47において、白金として19.86gを含む白金の硝酸酸性溶液と、ロジウムとして1.94gを含む硝酸ロジウム溶液を混合した以外は同様にして得た粒状触媒1821gと86.1gの硝酸セリウム、108.2gの酸化セリウム粉末、98.5gの酸化ランタン粉末を用いた以外は同様にして触媒53を得た。

この触媒53は174.1g/lのアルミナ、14.2

セリウム、108.2gの酸化セリウム粉末、98.5gの酸化ランタン粉末を用いた以外は同様にして触媒55を得た。

この触媒55は170.2g/lのアルミナ、18.1g/lのセリア、11.7g/lのランタナおよび金属換算で1.12g/lの白金、0.112g/lのロジウムを含有していた。

実施例 56

実施例47において、白金として24.91gを含む白金の硝酸酸性溶液と、ロジウムとして2.49gを含む硝酸ロジウム溶液を混合した以外は同様にして得た粒状触媒1016gと108.8gの硝酸セリウム、809.5gの酸化セリウム粉末、197.0gの酸化ランタン粉末を用いた以外は同様にして触媒56を得た。

この触媒56は、185.8g/lのアルミナ、41.8g/lのセリア、28.5g/lのランタナおよび金属換算で1.12g/lの白金、0.112g/lのロジウムを含有していた。

実施例 57

実施例47において、白金として20.26gを含む白金の硝酸酸性溶液と、ロジウムとして2.08gを含む硝酸ロジウム溶液を混合した以外は同様にして得た粒状触媒182.1gと180.5gの硝酸セリウム、103.2gの酸化セリウム粉末、98.5gの酸化ランタン粉末を用いた以外は同様にして触媒57を得た。

この触媒57は、166.4g/lのアルミナ、21.0g/lのセリア、11.7g/lのランタンおよび金属換算で1.12g/lの白金、0.112g/lのロジウムを含有していた。

実施例 58

実施例47において、白金として25.48gを含む白金の硝酸酸性溶液と、ロジウムとして2.55gを含む硝酸ロジウム溶液を混合した以外は同様にして得た粒状触媒101.6gと、180.5gの硝酸セリウム、809.5gの酸化セリウム粉末、197.0gの酸化ランタン粉末を用いた以外は同様にして触媒58を得た。

は同様にして得た粒状触媒111.0gと86.1gの硝酸セリウム41.8gの混合希土酸化物粉末を用いた以外は同様にして触媒60を得た。

この触媒60は149.8g/lのアルミナ、セリア換算50.8g/lの混合希土酸化物および金属換算で1.12g/lの白金、0.112g/lのロジウムを含有していた。

実施例 61

実施例47において、白金として19.87gを含む白金の硝酸酸性溶液と、ロジウムとして1.99gを含む硝酸ロジウム溶液を混合した以外は同様にして得た粒状触媒181.6gと108.8gの硝酸セリウム、206gの混合希土酸化物粉末を用いた以外は同様にして触媒61を得た。

この触媒61は、169.6g/lのアルミナ、セリア換算で30.8g/lの混合希土酸化物および金属換算で1.12g/lの白金、0.112g/lのロジウムを含有していた。

実施例 62

実施例47において、白金として25.11gを含む

この触媒58は182.8g/lのアルミナ、44.3g/lのセリア、28.5g/lのランタンおよび金属換算で1.12g/lの白金、0.112g/lのロジウムを含有していた。

実施例 59

実施例47において、白金として19.42gを含む白金の硝酸酸性溶液と、ロジウムとして1.94gを含む硝酸ロジウム溶液を混合した以外は同様にして得た粒状触媒181.6gと86.1gの硝酸セリウム、206gの混合希土酸化物（メツシメタルの酸化物）粉末を用いた以外は同様にして触媒59を得た。

この触媒59は178.5g/lのアルミナ、セリア換算値で26.5g/lの混合希土酸化物および金属換算で1.12g/lの白金、0.112g/lのロジウムを含有していた。

実施例 60

実施例47において、白金として22.58gを含む、白金の硝酸酸性溶液と、ロジウムとして2.26gを含む硝酸ロジウム溶液を混合した以外

む白金の硝酸酸性溶液と、ロジウムとして2.51gを含む硝酸ロジウム溶液を混合した以外は同様にして得た粒状触媒100.7gと108.8gの硝酸セリウム、516gの混合希土酸化物粉末を用いた以外は同様にして触媒62を得た。

この触媒62は184.2g/lのアルミナ、セリア換算で65.9g/lの混合希土酸化物および金属換算1.12g/lの白金、0.112g/lのロジウムを含有していた。

実施例 63

実施例47において、白金として20.88gを含む白金の硝酸酸性溶液と、ロジウムとして2.08gを含む硝酸ロジウム溶液を混合した以外は同様にして得た粒状触媒181.6gと180.5gの硝酸セリウム、206gの混合希土酸化物粉末を用いた以外は同様にして触媒63を得た。

この触媒63は、105.8g/lのアルミナ、セリア換算で34.2g/lの混合希土酸化物および金属換算で1.12g/lの白金、0.112g/lのロジウムを含有していた。

実施例 64

実施例47において、白金として25.07gを含む白金の硝酸酸性溶液と、ロジウムとして2.57gを含む硝酸ロジウム溶液を混合した以外は同様にして得た粒状触媒1007gと180.5gの硝酸セリウム、516gの混合希土酸化物粉末を用いた以外は同様にして触媒64を得た。

この触媒64は181.8g/lのアルミナ、セリウム換算で68.8g/lの混合希土酸化物および金属換算で1.12g/lの白金、0.112g/lのロジウムを含有していた。

実施例 65

実施例47において、白金として7.80gを含む白金の硝酸酸性溶液と、ロジウムとして1.30gを含む硝酸ロジウム溶液を混合した以外は同様にして触媒65を得た。

この触媒65は、174.5g/lのアルミナ、1.9g/lのセリウム、28.5g/lのランタナおよび金属換算で0.454g/lの白金、0.076g/lのロジウムを含有していた。

白金の硝酸酸性溶液と、ロジウムとして1.66gを含む硝酸ロジウム溶液を混合した以外は同様にして触媒68を得た。

この触媒68は186.9g/lのアルミナ、4.5g/lのセリウム、58.6g/lのランタナおよび金属換算で0.454g/lの白金、0.076g/lのロジウムを含有していた。

実施例 69

実施例51において、白金として8.17gを含む白金の硝酸酸性溶液と、ロジウムとして1.86gを含む硝酸ロジウム溶液を混合した以外は同様にして触媒69を得た。

この触媒69は、166.8g/lのアルミナ、9.7g/lのセリウム、28.5g/lのランタナおよび金属換算で0.454g/lの白金、0.076g/lのロジウムを含有していた。

実施例 66

実施例48において、白金として9.0gを含む白金の硝酸酸性溶液と、ロジウムとして1.50gを含む硝酸ロジウム溶液を混合した以外は同様にして触媒66を得た。

この触媒66は161.4g/lのアルミナ、1.6g/lのセリウム、46.9g/lのランタナおよび金属換算で0.454g/lの白金、0.076g/lのロジウムを含有していた。

実施例 67

実施例49において、白金として7.98gを含む白金の硝酸酸性溶液と、ロジウムとして1.88gを含む硝酸ロジウム溶液を混合した以外は同様にして触媒67を得た。

この触媒67は、170.7g/lのアルミナ、5.8g/lのセリウム、28.5g/lのランタナおよび金属換算で0.454g/lの白金、0.076g/lのロジウムを含有していた。

実施例 68

実施例50において、白金として9.95gを含む

実施例 70

実施例52において、白金として10.17gを含む白金の硝酸酸性溶液と、ロジウムとして1.70gを含む硝酸ロジウム溶液を混合した以外は同様にして触媒70を得た。

この触媒70は188.9g/lのアルミナ、7.5g/lのセリウム、58.6g/lのランタナおよび金属換算で0.454g/lの白金、0.076g/lのロジウムを含有していた。

実施例 71

実施例53において、白金として7.82gを含む白金の硝酸酸性溶液と、ロジウムとして1.30gを含む硝酸ロジウム溶液を混合した以外は同様にして触媒71を得た。

この触媒71は174.1g/lのアルミナ、14.2g/lのセリウム、11.7g/lのランタナおよび金属換算で0.454g/lの白金、0.076g/lのロジウムを含有していた。

実施例 72

実施例54において、白金として9.06gを含む

む白金の硝酸酸性溶液と、ロジウムとして1.61 gを含む硝酸ロジウム溶液を混合した以外は同様にして触媒72を得た。

この触媒72は150.4 g/lのアルミナ、26.2 g/lのセリア、23.5 g/lのランタナおよび金属換算で0.454 g/lの白金、0.076 g/lのロジウムを含有していた。

実施例73

実施例55において、白金として8.00 gを含む白金の硝酸酸性溶液と、ロジウムとして1.38 gを含む硝酸ロジウム溶液を混合した以外は同様にして触媒73を得た。

この触媒73は170.2 g/lのアルミナ、18.1 g/lのセリア、11.7 g/lのランタナおよび金属換算で0.454 g/lの白金、0.076 g/lのロジウムを含有していた。

実施例74

実施例56において、白金として10.07 gを含む白金の硝酸酸性溶液と、ロジウムとして1.68 gを含む硝酸ロジウム溶液を混合した以外は同様

得た。

この触媒76は132.3 g/lのアルミナ、44.3 g/lのセリア、23.5 g/lのランタナおよび金属換算で0.454 g/lの白金、0.076 g/lのロジウムを含有していた。

実施例77

実施例59において、白金として7.85 gを含む白金の硝酸酸性溶液と、ロジウムとして1.31 gを含む硝酸ロジウム溶液を混合した以外は同様にして得た粒状触媒を用い同様にして触媒77を得た。

この触媒77は173.5 g/lのアルミナ、セリア換算26.5 g/lの混合希土酸化物および金属換算で0.454 g/lの白金0.076 g/lのロジウムを含有していた。

実施例78

実施例60において、白金として9.12 gを含む白金の硝酸酸性溶液と、ロジウムとして1.52 gを含む硝酸ロジウム溶液を混合した以外は同様にして得た粒状触媒を用い同様にして触媒78を

にして触媒74を得た。

この触媒74は135.3 g/lのアルミナ、41.3 g/lのセリア、23.5 g/lのランタナおよび金属換算で0.454 g/lの白金、0.076 g/lのロジウムを含有していた。

実施例75

実施例57において、白金として8.19 gを含む白金の硝酸酸性溶液と、ロジウムとして1.36 gを含む硝酸ロジウム溶液を混合した以外は同様にして得た粒状触媒を用い同様にして触媒75を得た。

この触媒75は166.4 g/lのアルミナ、21.9 g/lのセリア、11.7 g/lのランタナおよび金属換算で0.454 g/lの白金、0.076 g/lのロジウムを含有していた。

実施例76

実施例58において、白金として10.3 gを含む白金の硝酸酸性溶液と、ロジウムとして1.72 gを含む硝酸ロジウム溶液を混合した以外は同様にして得た粒状触媒を用い同様にして触媒76を

得た。

この触媒78は149.3 g/lのアルミナ、セリア換算50.8 g/lの混合希土酸化物および金属換算で0.454 g/lの白金、0.076 g/lのロジウムを含有していた。

実施例79

実施例61において、白金として8.03 gを含む白金の硝酸酸性溶液と、ロジウムとして1.34 gを含む硝酸ロジウム溶液を混合した以外は同様にして得た粒状触媒を用い同様にして触媒79を得た。

この触媒79は169.6 g/lのアルミナ、セリア換算30.8 g/lの混合希土酸化物および金属換算で0.454 g/lの白金、0.076 g/lのロジウムを含有していた。

実施例80

実施例62において、白金として10.15 gを含む白金の硝酸酸性溶液と、ロジウムとして1.69 gを含む硝酸ロジウム溶液を混合した以外は同様にして得た粒状触媒を用い同様にして触媒80を

得た。

この触媒 8 0 は 134.2 g/g のアルミナ、セリア換算で 65.9 g/g の混合希土酸化物、金属換算で 0.454 g/g の白金、0.076 g/g のロジウムを含有していた。

実施例 8 1

実施例 8 0 において、白金として、8.21 g を含む白金の硝酸酸性溶液と、ロジウムとして 1.37 g を含む硝酸ロジウム溶液を混合した以外は同様にして得た粒状触媒を用い同様にして触媒 8 1 を得た。

この触媒 8 1 は、165.8 g/g のアルミナ、セリア換算で 34.2 g/g の混合希土酸化物および金属換算で 0.454 g/g の白金、0.076 g/g のロジウムを含有していた。

実施例 8 2

実施例 8 4 において、白金として 10.88 g を含む白金の硝酸酸性溶液と、ロジウムとして 1.73 g を含む硝酸ロジウム溶液を混合した以外は同様にして得た粒状触媒を用い同様にして触媒 8 2 を

換水を加えて 1800 ml とした以外は同様にして触媒 8 4 を得た。

この触媒 8 4 は、187.7 g/g のアルミナ、14.4 g/g セリア、金属換算で 0.454 g/g のパラジウム、0.076 g/g のロジウムを含有していた。

実施例 8 5

実施例 1 において、活性アルミナ粒状担体 3000 g を、白金として 12.08 g を含む白金の硝酸酸性溶液と、パラジウムとして 6.01 g を含むパラジウムの硝酸酸性溶液、ロジウムとして 1.796 g を含む硝酸ロジウムを混合し、イオン交換水を加えて 1800 ml とした以外は同様にして触媒 8 5 を得た。

この触媒は 187.7 g/g のアルミナ、14.4 g/g のセリア、金属換算で 0.75 g/g の白金、0.375 g/g のパラジウム、0.112 g/g のロジウムを含有している。

実施例 8 6

実施例 1 において、白金として 4.86 g を含む白金の硝酸酸性溶液と、パラジウムとして 2.41

得た。

この触媒 8 2 は 131.3 g/g のアルミナ、セリア換算で 68.8 g/g の混合希土酸化物および金属換算で 0.454 g/g の白金、0.076 g/g のロジウムを含有していた。

実施例 8 3

実施例 1 において、活性アルミナ粒状担体 8000 g を、パラジウムとして 17.0 g を含むパラジウムの硝酸酸性溶液と、ロジウムとして 2.84 g を含む硝酸ロジウムを混合し、イオン交換水を加えて 1800 ml とした以外は同様にして触媒 8 3 を得た。

この触媒 8 3 は 187.7 g/g のアルミナ、14.4 g/g のセリア、金属換算で 1.06 g/g のパラジウム、0.177 g/g のロジウムを含有していた。

実施例 8 4

実施例 1 において、活性アルミナ粒状担体 3000 g を、パラジウムとして 7.26 g を含むパラジウムの硝酸酸性溶液と、ロジウムとして 1.21 g を含む硝酸ロジウムを混合し、イオン交

換水を加えて 1800 ml とした以外は同様にして触媒 8 6 を得た。

この触媒 8 6 は、187.7 g/g のアルミナ、14.4 g/g のセリア、金属換算で 0.303 g/g の白金、0.150 g/g のパラジウム、0.076 g/g のロジウムを含有している。

比較例 1

活性アルミナ粒状担体 1487.0 g とアルミナゾル（ペーマイトアルミナ 10 重量%懸濁液に、10 重量% HNO₃ を添加することによつて得られたゾル）2563.0 g をポットミルに充填し、8 時間粉碎した後、得られたスラリーをコーデイエライトを主成分とする一体型担体（1.7 ℓ、400 セル）に付着させ、650 °C で 2 時間焼成した。この時の付着量は 340 g/1個に設定した。

次に、このアルミナ付着担体を、塩化白金酸と塩化ロジウムの混合水溶液に浸漬し、白金とロジウムの付着量が白金 1.91 g、ロジウム 0.191 g

になるように担持した後、600℃で2時間焼成し、触媒Aを得た。

比較例 2

セリウムを、セリウム金属換算で5重量%担持させた活性アルミナ粒状担体1487.0gとアルミナゾル2563.0gを用いた以外は比較例1と同様にして触媒Bを得た。ただし白金とロジウムの付着量は一体型担体1個当り白金1.19g、ロジウム0.191gに設定した。

比較例 3

セリウムを、セリウム金属換算で50重量%担持させた活性アルミナ粒状担体454.8gとアルミナゾル2563.0gを用いた以外は比較例1と同様にして触媒Cを得た。ただし白金とロジウムの付着量は一体型担体1個当り白金1.91g、ロジウム0.191gに設定した。

比較例 4

ペーマイトアルミナを主成分(40%)とし、他にパイライトアルミナおよび無定形アルミナ水酸化物を含むアルミナスラリーに塩化白金酸お

よび塩化ロジウム並びに酸化セリウムを添加し、硫化水素(H_2S)処理した後乾燥し、340℃で焼成し(米国特許第3,565,830号明細書実施例XIIIの方法による)、触媒Dを得た。

この触媒Dは1.12g/gの白金、0.112g/gのロジウム、14.4g/gのセリアおよび81g/gのアルミナを含有していた。

試験例

実施例1～86で得た触媒1～86および比較例1～4で得た触媒A～Dにつき、下記条件で実車耐久(エンジン耐久)を行ない、10モードエミッションの浄化率を測定し、浄化率を $\sqrt{\eta_{CO} \times \eta_{NO}}$ として表1に示す。

エンジン耐久条件

触媒	一体型貴金属触媒
触媒出口温度	750℃
空間速度	約7万Hr ⁻¹
耐久時間	100時間
エンジン	排気量2200cc

表1-1

触媒	担持量 (Pt, Rhは金属換算)								浄化率	備考
	Al ₂ O ₃ %	CeO ₂ %	La ₂ O ₃ %	混合ホ土 OSO換算 %	Pt %	Rh %	Pd %	$\sqrt{\eta_{CO} \times \eta_{NO}}$		
1	187.7	14.4	0	0	1.12	0.112	0	80.0	免殆例 1	
2	187.7	14.4	0	0	0.454	0.076	0	75.6		2
3	175.4	28.5	0	0	1.12	0.112	0	81.6		3
4	168.2	38.7	0	0	1.12	0.112	0	83.3		4
5	150.9	50.8	0	0	1.12	0.112	0	85.8		5
6	126.2	75.0	0	0	1.12	0.112	0	79.6		6
7	77.2	123.6	0	0	1.12	0.112	0	74.5		7
8	187.7	18.5	0	0	1.12	0.112	0	88.6		8
9	175.4	30.3	0	0	1.12	0.112	0	88.7		9
10	168.2	42.2	0	0	1.12	0.112	0	86.2		10
11	150.9	54.1	0	0	1.12	0.112	0	89.4		11
12	138.5	65.8	0	0	1.12	0.112	0	92.0		12
13	126.2	77.6	0	0	1.12	0.112	0	84.1		13
14	101.8	101.4	0	0	1.12	0.112	0	78.2		14
15	77.2	135.0	0	0	1.12	0.112	0	72.4		15
16	52.6	148.6	0	0	1.12	0.112	0	70.5		16
17	187.7	22.6	0	0	1.12	0.112	0	88.1		17
18	175.4	34.2	0	0	1.12	0.112	0	87.6		18
19	168.2	45.8	0	0	1.12	0.112	0	88.3		19
20	150.9	57.8	0	0	1.12	0.112	0	89.2		20
21	138.5	68.8	0	0	1.12	0.112	0	90.4		21
22	126.2	80.3	0	0	1.12	0.112	0	80.3		22
23	101.8	108.4	0	0	1.12	0.112	0	77.1		23
24	77.2	126.5	0	0	1.12	0.112	0	70.8		24
25	175.4	26.5	0	0	0.454	0.076	0	78.8		25

表 1 - 2

触媒	担 持 量 (Pt, Rhは金属換算)				淨 化 率		
	Al_2O_3 g/g	CeO_2 g/g	La_2O_3 g/g	混合希土 換算 g/g	$\frac{\%}{\text{Pt}}$	$\frac{\%}{\text{Rh}}$	$\frac{\%}{\sqrt{\text{CO} \times \text{NO}}}$
26	163.2	88.7	0	0	0.454	0.076	0
27	150.9	50.8	0	0	0.454	0.076	0
28	126.2	75.0	0	0	0.454	0.076	0
29	77.2	133.6	0	0	0.454	0.076	0
30	167.7	18.5	0	0	0.454	0.076	0
31	175.4	80.8	0	0	0.454	0.076	0
32	163.2	42.2	0	0	0.454	0.076	0
33	150.9	54.1	0	0	0.454	0.076	0
34	188.5	65.8	0	0	0.454	0.076	0
35	126.2	77.6	0	0	0.454	0.076	0
36	101.8	101.4	0	0	0.454	0.076	0
37	77.2	125.0	0	0	0.454	0.076	0
38	52.6	148.6	0	0	0.454	0.076	0
39	187.7	32.6	0	0	0.454	0.076	0
40	175.4	84.2	0	0	0.454	0.076	0
41	163.2	45.8	0	0	0.454	0.076	0
42	150.9	57.8	0	0	0.454	0.076	0
43	138.5	68.8	0	0	0.454	0.076	0
44	126.2	80.8	0	0	0.454	0.076	0
45	101.8	108.4	0	0	0.454	0.076	0
46	77.2	126.5	0	0	0.454	0.076	0
47	175.4	1.9	23.5	0	1.12	0.112	0
48	151.4	1.6	46.9	0	1.12	0.112	0
49	170.7	5.8	23.5	0	1.12	0.112	0
50	186.9	4.5	58.6	0	1.12	0.112	0
51	166.8	9.7	23.5	0	1.12	0.112	0

表 1 - 3

触媒	担 持 量 (Pt, Rhは金属換算)				淨 化 率		
	Al_2O_3 g/g	CeO_2 g/g	La_2O_3 g/g	混合希土 換算 g/g	$\frac{\%}{\text{Pt}}$	$\frac{\%}{\text{Rh}}$	$\frac{\%}{\sqrt{\text{CO} \times \text{NO}}}$
52	133.9	7.5	58.6	0	1.12	0.112	0
53	174.1	14.2	11.7	0	1.12	0.112	0
54	150.4	26.2	23.5	0	1.12	0.112	0
55	170.2	18.1	11.7	0	1.12	0.112	0
56	135.3	41.3	23.5	0	1.12	0.112	0
57	166.4	21.9	11.7	0	1.12	0.112	0
58	132.3	44.3	23.5	0	1.12	0.112	0
59	173.5	0	0	26.5	1.12	0.112	0
60	149.3	0	0	50.8	1.12	0.112	0
61	169.6	0	0	30.3	1.12	0.112	0
62	134.2	0	0	65.9	1.12	0.112	0
63	165.8	0	0	34.2	1.12	0.112	0
64	131.3	0	0	68.8	1.12	0.112	0
65	174.5	1.9	23.5	0	0.454	0.076	0
66	151.4	1.6	46.9	0	0.454	0.076	0
67	170.7	5.8	23.5	0	0.454	0.076	0
68	136.9	4.5	58.6	0	0.454	0.076	0
69	166.8	9.7	23.5	0	0.454	0.076	0
70	138.9	7.5	58.6	0	0.454	0.076	0
71	174.1	14.2	11.7	0	0.454	0.076	0
72	150.4	26.2	23.5	0	0.454	0.076	0
73	170.2	18.1	11.7	0	0.454	0.076	0
74	135.3	41.3	23.5	0	0.454	0.076	0
75	166.4	21.9	11.7	0	0.454	0.076	0
76	132.3	44.3	23.5	0	0.454	0.076	0

表 1 - 4

触媒	担 持 量 (Pt, Rb は金属換算)							浄化率	備 考
	Al ₂ O ₃ g/g	CeO ₂ g/g	La ₂ O ₃ g/g	混合希土 CeO ₂ 換算 g/g	Pt g/g	Rb g/g	Pd g/g	$\sqrt{700 \times 710}$	
77	173.5	0	0	26.5	0.454	0.076	0	90.4	実施例 77
78	149.3	0	0	50.8	0.454	0.076	0	91.1	" 78
79	169.6	0	0	30.8	0.454	0.076	0	92.0	" 79
80	134.2	0	0	65.9	0.454	0.076	0	92.6	" 80
81	165.8	0	0	34.2	0.454	0.076	0	91.0	" 81
82	131.3	0	0	68.8	0.454	0.076	0	92.1	" 82
83	187.7	14.4	0	0	0	0.177	1.06	82.6	" 83
84	187.7	14.4	0	0	0	0.076	0.454	76.8	" 84
85	187.7	14.4	0	0	0.75	0.112	0.375	85.7	" 85
86	187.7	14.0	0	0	0.75	0.076	0.150	83.3	" 86
A	170	0	0	0	1.12	0.112	0	60.5	比較例 1
B	160	10	0	0	1.12	0.112	0	62.5	" 2
C	47	123	0	0	1.12	0.112	0	65.5	" 3
D	31.0	14.4	0	0	1.12	0.112	0	60.8	" 4

(発明の効果)

以上説明してきたように、この発明の触媒は、触媒金属を担持した粒状触媒と希土類金属の硝酸塩、希土類金属酸化物粉末および硝酸水溶液とを同時に混合粉砕して得られたスラリーを、一体型担体にコーティングし、乾燥、焼成して得られたものであり、表 1 から明かなように、従来の一体型貴金属触媒に比べ、著しく浄化率が向上し、耐久性が改善されたことにより従来の触媒に比し低貴金属量であつても同等以上の高い浄化率を示すものである。また触媒 D を実施例の触媒の内同様の貴金属を担持した触媒と比較すると、触媒 D の浄化率は著しく低い、ペーマイトアルミナを主成分とするためガンマアルミナへの変態時に Pt、Rb がシンタリングを起し、アルミナ上での Pt、Rb の分散が低下するためと考えられる。これに対しこの発明の触媒ではすでに安定化されたガンマ・アルミナ上に Pt、Rb を高度に分散させているため、Pt、Rb 等のシンタリングによる貴金属表面積の低下が防げられている。